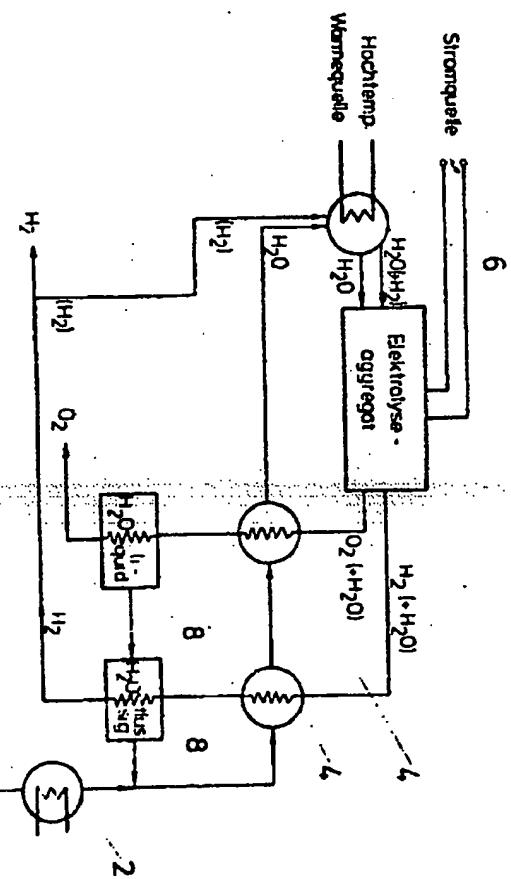


34643Y/20 DORNIER SYSTEM GMBH 05.11.75-DI-549471 (72.05.77) C25b-01/04 'Electrolysis of water at high temp. to produce hydrogen - using superheated steam for reduced electricity usage'	EST 103 *DT 2549-471	DOSY 05.11.75 EST 103 *DT 2549-471	E(31-A) J(3-B) 34643 32
<p>Process for the electrochemical manufacture of H₂ operated at 800°C by the electrolysis of steam in cells containing solid electrolyte. The energy required to separate off the O₂ is in part supplied by heat transfer of high temp. heat into the feed steam to the cell. The high temp. energy source can be a reactor or solar energy source.</p> <p>The electrolysis unit consists of several modules connected in parallel. The cathodic gas stream contains an excess of H₂ which forms an additional heat-transfer medium and which leaves the cell at a temp. equal to or less than that with which it entered. The heat is recovered from the product gases by exchange with the feed water.</p> <p>ADVANTAGES.</p> <p>With the increasing cost of petroleum, electrolytic H₂ is becoming more attractive. The process described allows this to be made at considerably reduced costs and has the following advantages:- (1) the theoretical energy usage is ca. 25% less than for conventional electrolysis; (2) the</p>			
<p>DETAILS</p> <p>Feed water is treated and fed to boiler (2). It then meets with recycle water and passes through exchanger 4 to recover heat from the process. It then passes into the high temp. source (6). This can be from a reactor or a solar radiation source. A small recycle of H₂ can be added at this point to the cathodic feed stream. A power source supplies the electricity needed for the process. The two product streams then pass through exchangers (4) and then into condensers (8) to condense out liquid water and recycle this. The cell contains solid electrolyte in the form of a cylindrical tube, being mainly stabilised ZrO₂. The cathode is of e.g. plasma-sprayed Ni on the outside of the cylinder. The anode is on the inner side, of a semi-conductor oxide material. The anode space has excess steam flowing through as diluent, while the cathode space has H₂. (14pp105)</p> <p>DT2549471</p>			



DT2549471

⑤

Int. CL 2:

C 25 B 1/04

⑥ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Behördeneigentum

DT 25 49 471 A 1

⑪

Offenlegungsschrift

25 49 471

⑫

Aktenzeichen:

P 25 49 471.7-41

⑬

Anmeldetag:

5. 11. 75

⑭

Offenlegungstag:

12. 5. 77

⑯

Unionspriorität:

⑰ ⑲ ⑳

⑮

Bezeichnung:

Wasserstofferzeugung mittels
Hochtemperatur-Dampfphase-Elektrolyse

⑯

Anmelder:

Dornier System GmbH, 7990 Friedrichshafen

⑰

Erfinder:

Döñitz, Wolfgang, Dipl.-Phys. Dr., 7759 Immenstaad

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

ORIGINAL INSPECTED

⑩ 4. 77 709 819/462

7/70

DORNIER SYSTEM GMBH
7990 Friedrichshafen

Reg. S 244

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Wasserstoff aus Wasserdampf in Elektrolysezellen mit Feststoffelektrolyt unter Verwendung elektrischer Energie, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyseprozeß oberhalb 800° C geführt wird und daß die zur Abtrennung von Sauerstoff erforderliche Gesamtenergie teilweise durch Wärmeübertragung von Hochtemperaturwärme auf den Speisedampf der Elektrolysezellen aufgebracht wird, wobei die Hochtemperaturwärme einem Hochtemperaturreaktor oder einer solarbeheizten Wärmequelle entnommen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrolyseaggregat aus mehreren, parallel geschalteten Elektrolysemodulen mit in Serie geschalteten Elektrolysezellen aufgebaut ist, wobei der kathodische Gasstrom einen Wasserdampfüberschuß enthält, der einen zusätzlichen Wärmeträger bildet und die Elektrolysezellen mit einer Temperatur verläßt, die gleich oder kleiner als die Eintrittstemperatur ist.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das den Elektrolysezellen bzw. -modulen entströmende Gasgemisch seinen Wärmeinhalt mittels eines Gegenstromwärmetauschers an das in den Gesamtprozeß einzuleitende Speisewasser überträgt und anschließend in einen Kondensator geleitet wird, in dem der Wasseranteil des Gasgemisches auskondensiert und in den Speisewasserkreislauf zurückgeführt wird und das gewonnene Wasserstoffgas entnommen wird.

2549471

- 2
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der anodenseitig in den Elektrolysezellen gebildete Sauerstoff mittels eines Wasserdampfstromes oder eines anderen inerten Gasstroms verdünnt wird und nach Übertragung des Wärmeinhalts auf den Speisedampf und Auskondensation des begleitenden Wasserdampfs freigesetzt wird.
 5. Verfahren nach Ansprüchen 3 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzeugung von unter Überdruck stehendem Wasserstoffgas und Sauerstoffgas in den Elektrolysezellen zwischen dem anodenseitigen und kathodenseitigen Gasraum mittels der gemeinsamen Druckbeaufschlagung des Überschusstdampfs nur geringe Druckunterschiede vorhanden sind.

31. Okt. 1975
KJ 10/PaL/gs

709819/0462

Reg. S 244

3

Wasserstofferzeugung mittels Hochtemperatur-Dampfphase-Elektrolyse

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Wasserstoff aus Wasserdampf in Elektrolysezellen unter Verwendung elektrischer Energie.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Wasserstoff aus Wasser sind verschiedene, kommerziell eingesetzte Verfahren bekannt. Sie gehen alle von Wasser in der flüssigen Phase aus und verwenden Prozeßtemperaturen, die in der Regel unterhalb 100° C liegen. Der Nachteil dieser Verfahren besteht vor allem in dem außerordentlich hohen spezifischen Stromverbrauch von mehr als 4,5 kWh/Nm³ H₂, der die hohen Kosten für Elektrolyse-Wasserstoff wesentlich verursacht. Der große elektrische Energiebedarf wird vornehmlich durch hohe Überspannungen, vor allem in der Anode, hervorgerufen, die auf Reaktionshemmungen zurückgehen.

Verwendet wird Elektrolysewasserstoff derzeit in chemischen Betrieben und in der Metallurgie. Aus Kostengründen kann er nur dort gegenüber dem auf petrochemischem Wege hergestellten konkurrieren, wo besondere Anforderungen an die Reinheit des Wasserstoffs gestellt werden. In Zukunft kann aber angesichts der zunehmenden Mineralölverknappung der Einsatz von Elektrolysewasserstoff als industrieller Rohstoff wesentlich zunehmen. Wasserstoffgas gewinnt ferner als sekundärer Energieträger eine zunehmende Bedeutung beim Ersatz fossiler Energieträger. Dies vor allem dann, wenn seine Herstellung aus dem überall verfügbaren Rohstoff Wasser mit genügend hohem thermischen Wirkungsgrad wirtschaftlich durchgeführt werden kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den thermischen Gesamtwirkungsgrad bei der Wasserstofferzeugung mittels Elektrolyse zu verbessern und dabei insbesondere den Bedarf an elektrischer Energie zu verringern.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Elektrolyseprozeß mit Wasserdampf als Ausgangsstoff bei Temperaturen oberhalb 800° C geführt wird und daß die zur Abtrennung von Sauerstoff erforderliche Energie teilweise durch Wärmeübertragung von Hochtemperaturwärme auf den Speisedampf der Elektrolysezellen aufgebracht wird, wobei die Hochtemperaturwärme einem Hochtemperaturreaktor oder einer solarbeheizten Wärmequelle entnommen wird.

Durch die Verwendung der hohen Prozeßtemperatur von mehr als 800° C, die einen Feststoffelektrolyt erforderlich macht, reduziert sich die in Form elektrischer Energie aufzubringende Mindestenergie. Die Gesamtenergie der endothermen Zersetzungreaktion wird zum Teil durch Einkopplung von Hochtemperaturwärme aufgebracht; auf diese Weise kann der tatsächliche elektrische Energiebedarf vermindert und der Gesamtwirkungsgrad des Verfahrens erheblich gegenüber konventionellen Verfahren verbessert werden.

Erfundungsgemäß wird das Verfahren so durchgeführt, daß mit Hilfe einer primären Hochtemperaturquelle, die ein Hochtemperaturreaktor oder ein Hochtemperatur-Sonnenenergiekonzentrator sein kann, der Speisedampf, der zum Schutz der metallischen Kathode in der Elektrolysezelle mit einem geringen Anteil Wasserstoffgas versetzt ist, bei der höchsten Betriebstemperatur von mindestens 800° C in das Elektrolyseaggregat eingeleitet wird. Letzteres besteht aus Feststoff-Elektrolytzellen aus stabilisiertem ZrO_2 mit Nickelkathoden und einem geeigneten oxidischen Material oder Cermet als Anode, die in Serie geschaltete Module bilden, um Wärmeverluste, wie sie durch die elektrischen Zuleitungen durch Wärmeleitung unvermeidbar entstehen, so gering wie möglich zu halten. Die Strömungsgeschwindigkeit des Speisedampfs muß dabei so gewählt werden, daß die Anreicherung von

$H_2 - H_2O$ nicht mehr als 98 % erreicht (vorzugsweise wesentlich weniger), weil damit die erforderliche Zersetzungsentnergie geringer ist. Die aus der Primärquelle eingespeiste Wärme ergibt sich unter Berücksichtigung der Wärmestrahlungs- und -leitungsverluste aus dem Massendurchsatz und der Temperaturdifferenz zwischen Eingang und Ausgang der seriengeschalteten Feststoffelektrolysezellen.

Das kathodenseitig entstandene Produktgas, das $H_2O - H_2$ -Gemisch, wird erfindungsgemäß zur Gewinnung des Wasserstoffs durch einen Wärmetauscher geführt, um die in ihm enthaltene Wärmemenge durch Übertragung auf das Speisewasser bzw. den Speisewasserdampf für den Gesamtprozeß wieder nutzbar zu machen und durch Auskondensation des Wasseranteils das gewünschte Endprodukt Wasserstoff zu erhalten.

Eine Reduzierung des Sauerstoffpartialdrucks auf der Anodenseite der Elektrolysezellen bewirkt aus thermodynamischen Gründen eine Verminderung der erforderlichen Elektrolysespannung und damit eine Verbesserung des Wirkungsgrades und vermindert außerdem die Oxidations- und Korrosionsprobleme. Deshalb wird erfindungsgemäß der anodenseitig in den Elektrolysezellen gebildete Sauerstoff mittels eines Wasserdampfstromes oder eines anderen gegenüber den verwendeten Materialien inerten Gasstromes verdünnt. Der Sauerstoff kann trotzdem nach Übertragung seines Wärmeinhalts auf den Speisedampf im Sinne einer optimalen Wärmenutzung und nach Auskondensation des begleitenden Wasserdampfes freigesetzt und als Nebenprodukt genutzt werden.

Zur Erzeugung von unter Druck am Ausgang der Elektrolyse-Anlage anstehenden Produktgasen, was für ihre weitere Verwendung wegen hoher Gasverdichtungskosten von wirtschaftlicher Bedeutung ist, wird erfindungsgemäß die Druckbeaufschlagung über den Speisedampf und gleichzeitig über den anodenseitig zur Verdünnung des Sauerstoffs zugeführten Wasserdampf so durchgeführt, daß zwischen Anoden- und Kathodengasraum keine oder nur sehr geringe Druckunterschiede auftreten, um die mechanische Stabilität der aus keramischem Material bestehenden Elektrolysezellen nicht zu gefährden.

Weitere Vorteile, Merkmale und Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich aus den Figuren, die nachfolgend beschrieben sind.

Es zeigen:

Fig. 1 einen Vergleich zwischen konventioneller Elektrolyse und Hochtemperatur-Dampfphase-Elektrolyse (HTDE),

Fig. 2 ein Verfahrensschema der Hochtemperatur-Dampfphase-Elektrolyse,

Fig. 3 den schematischen Aufbau eines Elektrolyseaggregats.

Bei der Hochtemperatur-Elektrolyse wird Wasserdampf bei einer Temperatur oberhalb 800°C mit Hilfe eines festen, temperaturbeständigen Elektrolyten zersetzt. Hierbei wird erfahrungsgemäß durch direkte Einkopplung von Prozeßwärme der spezifische, elektrische Energiebedarf wesentlich reduziert und damit der Gesamtwirkungsgrad der Wasserspaltung erhöht. Diese Zusammenhänge werden an Hand von Fig. 1 erläutert. Dargestellt ist die Enthalpieänderung ΔH für die Zerlegung von H_2O im Temperaturbereich von 0°C bis 1200°C , aufgeschlüsselt nach dem elektrischen Energiebedarf ΔG und dem Wärmeenergiebedarf $T \cdot \Delta S$.

Aus Fig. 1 ist zu ersehen, daß der Bedarf an elektrischer Energie ΔG linear mit der Temperatur abnimmt. Bei einer Arbeitstemperatur von 1000°C beträgt z. B. der theoretische elektrische Energiebedarf nur $2,22 \text{ kWh/Nm}^3 \text{ H}_2$.

2

Die insgesamt aufzuwendende Energie zur Wasserzerlegung ist für die flüssige Phase (schraffierter Bereich) deutlich höher als für die Gasphase, da zusätzlich die Enthalpie für die Phasenänderung aufgebracht werden muß. Hierin liegt aber nur ein Grund für den schlechten Wirkungsgrad der konventionellen Elektrolyse flüssigen Wassers. In Fig. 1 ist der tatsächliche spezifische Energieverbrauch für heute übliche Elektrolyseverfahren eingetragen. Bei einer Stromdichte von $0,15$ bis $0,2 \text{ A/cm}^2$ müssen etwa $4,6 \text{ kWh/Nm}^3 \text{ H}_2$ aufgebracht werden. Theoretisch würden nur ca. 3 kWh/Nm^3 an elektrischer Energie und ca. $0,56 \text{ kWh/Nm}^3$ an Wärmeenergie benötigt. Tatsächlich deckt aber die aufzuwendende elektrische Energie nicht nur den Gesamtenergiebedarf einschließlich Wärmebedarf (ΔH), sondern produziert

zusätzlich Überschußwärme, die wegen des niedrigen Temperaturniveaus kaum genutzt werden kann und in Kühlwasser abgeführt werden muß. Der Grund für den hohen spezifischen Energieverbrauch bei der Elektrolyse flüssigen Wassers liegt in den starken Reaktionshemmungen, die sich vor allem beim Ladungsdurchtritt durch die elektrolytische Doppelschicht (Durchtrittsüberspannung) und durch die Änderung der Ionenkonzentration im Elektrolyten (Konzentrationspolarisation) einstellen. Diese Überspannungen lassen sich durch Erhöhung der Elektrolyttemperatur etwas reduzieren. Dem sind aber Grenzen dadurch gesetzt, daß die flüssige Phase erhalten bleiben muß und der Dampfdruck nicht zu groß werden darf.

Die Hochtemperaturelektrolyse zur Spaltung von Wasserdampf bei ca. 1000°C besitzt demgegenüber folgende prinzipiellen Vorteile:

- Der theoretische elektrische Energiebedarf ist ca. 25 % niedriger als bei der konventionellen Elektrolyse.
- Die Enthalpieänderung beim Phasenübergang flüssig-gasförmig muß nicht durch Zufuhr elektrischer Energie bewirkt werden.
- Die Reaktionshemmungen sind wegen der hohen Temperaturen wesentlich kleiner als im Temperaturbereich konventioneller Elektrolyseverfahren und lassen daher einen stark reduzierten spezifischen Gesamtenergieverbrauch und eine deutlich höhere Leistungsdichte erwarten.

In der Literatur wurde bereits eine Hochtemperaturelektrolyse vorgeschlagen, wie sie in Fig. 1 mit a) bezeichnet ist. Dabei wird die gesamte, für die endotherme Zersetzungreaktion $4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{O}_2$ benötigte Wärme durch die bei der Elektrolyseversorgung entstehende Joulesche Wärme gedeckt und es müssen entsprechend hohe Stromdichten verwendet werden. Mit b) ist die erfindungsgemäße Art der Verfahrensführung der Hochtemperatur-Dampfphase-Elektrolyse (HTDE) in ihrer thermodynamischen Konsequenz dargestellt: Durch die zusätzliche Hochtemperaturwärmeeinkopplung wird der elektrische Energieverbrauch weiter reduziert. Außerdem - und dies ist in dem Diagramm nicht erkennbar - kann die Verlustwärme, die durch Abstrahlung und Wärmeleitung verloren geht, durch relativ billige Hochtempe-

raturwärme aufgebracht werden. Auf diese Weise wird der Gesamtwirkungsgrad wesentlich verbessert, da wegen des schlechten Wirkungsgrades der Elektrizitätserzeugung für den eingesparten Anteil elektrischer Energie fast die dreifache Menge Primärenergie eingesetzt werden müßte.

In Fig. 2 ist ein Verfahrensschema dargestellt, das die wesentlichen, erfundungsgemäßen Verfahrensschritte erläutern soll, ohne die Vielfalt möglicher Ausführungsformen damit einengen zu wollen.

Der Speisewasserdampf wird aus geeignet aufbereitetem Wasser durch Verwendung von Prozeßwärme 2 und der aus den heißen Produktgasen in Wärmetauschern (4) zurückgewonnenen Wärme nach Überhitzung auf maximale Betriebstemperatur durch die Hochtemperaturwärmequelle (6) in das Elektrolyseaggregat geleitet.

Ein kleiner H_2 -Anteil kann dem Speisedampf vorher zugemischt werden. Ein weiterer Heißdampfstrom wird zur jeweiligen Anodenseite der in Serie geschalteten Elektrolysezellen zur Verdünnung des entstehenden Sauerstoffs eingeleitet. Das Elektrolyseaggregat, das mehrere Elektrolysemodulen aus in Serie geschalteten Einzelzellen parallel geschaltet enthält, ist gegen die Umgebung möglichst gut thermisch isoliert, um möglichst geringe Wärmeverluste zu erreichen.

Die entstehenden Produktgase geben ihren Wärmeinhalt in den Wärmetauschern (4) wieder an den Speisedampf ab und werden anschließend zur Auskondensation des Wasserdampfgehalts in Kondensatoren (8) geleitet.

In Fig. 3 ist ein einzelner Elektrolysemodul, bestehend aus hintereinander geschalteten Einzelzellen schematisch im Schnittbild dargestellt. Im Innen teil des als Festelektrolyt dienenden zylindrischen Rohres aus mit geeigneten Zusätzen stabilisiertem ZrO_2 (9) befinden sich jeweils die Kathoden (10), z. B. aus plasmagespritztem Nickel, auf der Außenseite des Rohres des Anoden (12), die aus geeigneten oxidi schen Material (Perowskiten, halbleitenden Oxiden) oder Edelmetall-Cermets bestehen. Die einzelnen Zellen sind durch das sog. Interconnection-Material (14), das bei sehr un-

2549471

- 2 -

9

terschiedlichen Sauerstoffpartialdrucken elektronisch leitend sein muß,
miteinander in Serie geschaltet.

Der Anodenraum (16) wird von dem als Verdünnungsgas wirkenden Heißdampf
durchströmt.

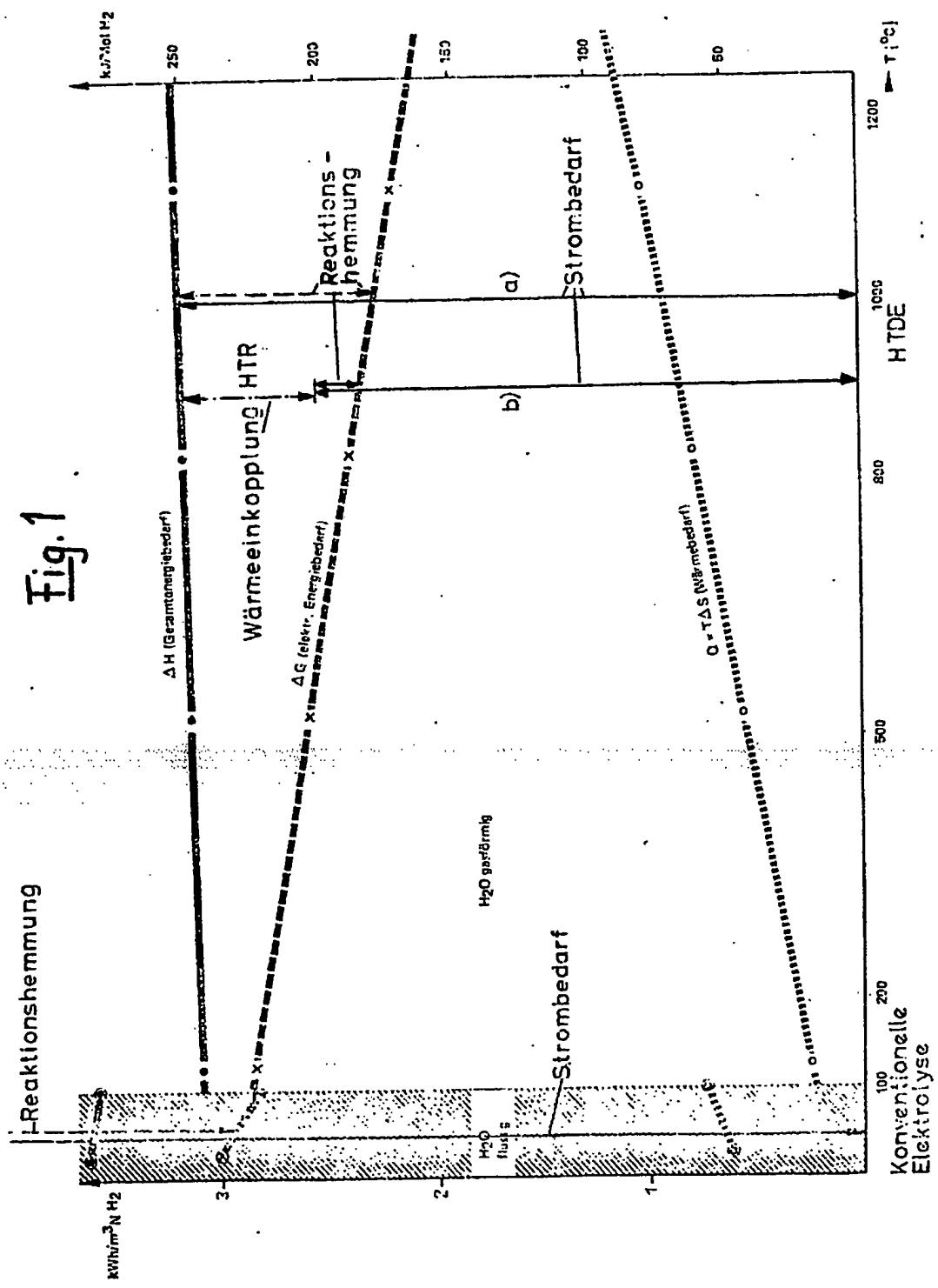
31. Okt. 1975
KJ 10/PaL/gs

709819/0462

10
Leerseite

2549471

-13-



C25B

1-04

AT: 05.11.1975 OT: 12.05.1977

709819 / 0462

2549471

- 11 -

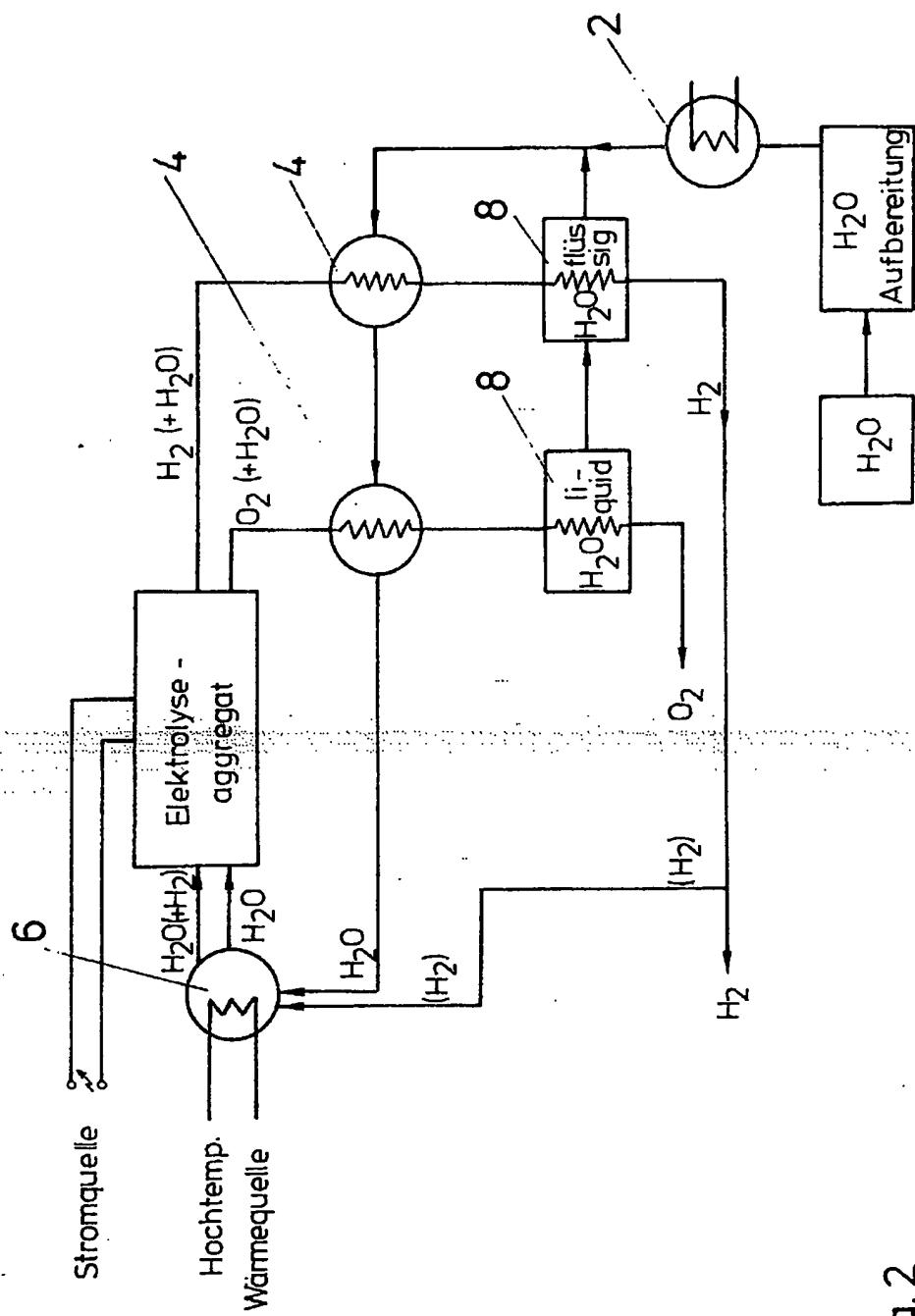


Fig. 2

709819/0462

2549471

-12-

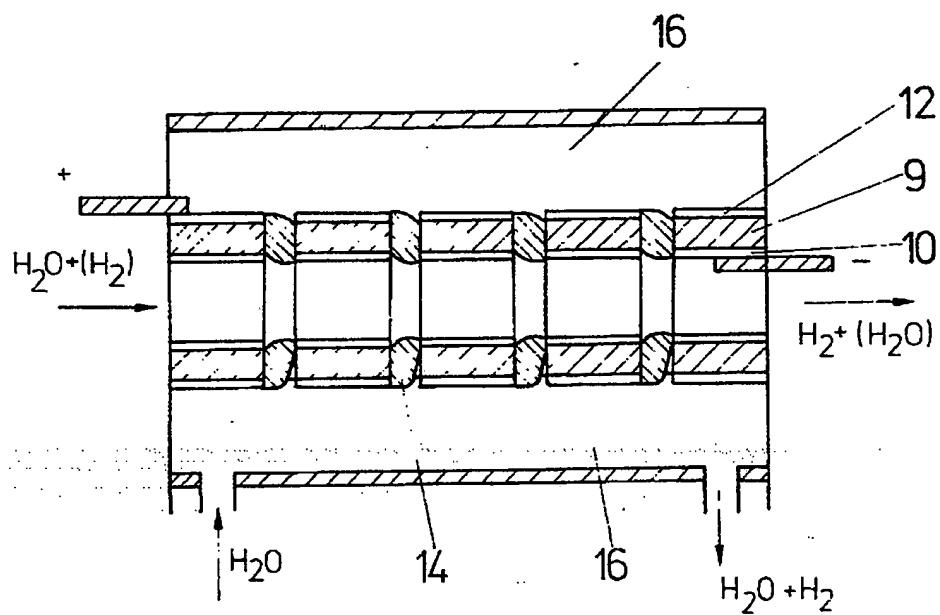


Fig. 3

709819/0462

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.